

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025868

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.CI. H01G 9/058

(21)Application number : 2000-208635 (71)Applicant : TOYOB0 CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.2000 (72)Inventor : TATEMORI HIROSHI
TAKASE SATOSHI
MAEDA SATOSHI

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a large capacity of an electric double-layer capacitor.
SOLUTION: A pair of polarizable electrodes is impregnated with an electrolyte, and the electric double-layer capacitor is formed through the intermediary of a separator. At least one of the polarizable electrodes is a complex compound, made of a conductive polymer compound which is obtained with an active carbon material and through electrolytic polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25868

(P 2002-25868 A)

(43) 公開日 平成14年1月25日(2002.1.25)

(51) Int.CI.⁷

H01G 9/058

識別記号

F I

H01G 9/00

マークコード (参考)

301 B

301 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2000-208635 (P 2000-208635)

(22) 出願日

平成12年7月10日(2000.7.10)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 館盛 寛

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高瀬 敏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】電気二重層キャパシタの大容量化を図ること
を目的とする。

【解決手段】対とされた分極性電極に電解液を含浸
し、セパレータを介して電気二重層キャパシタを構成す
る。この分極性電極のうちの少なくとも一方を、活性炭
材料と電解重合により得られる導電性高分子化合物とを
複合化したものを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】対とされた分極性電極に電解液を含浸し、セパレータを介して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極のうちの少なくとも一方を、粉末状または繊維状の活性炭の上に電解重合法により導電性高分子を複合化したものによって構成してなる電気二重層キャパシタ。

【請求項2】請求項1記載の粉末状または繊維状活性炭の全酸性基量が全表面積に対して $0.40 \mu\text{m}\text{o}l/\text{m}^2$ 以上 $4.0 \mu\text{m}\text{o}l/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項3】導電性高分子と活性炭の混合比率が $5/9$ 以上 $90/10$ （重量比）以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層キャパシタに関する。より詳しくは、高速充放電可能で、大容量である電気二重層キャパシタである。例えば、携帯電話、ICカード、ペーパーライター等におけるメモリバックアップ用電源・コンピュータ、データ通信機器等における非常用電源・ソーラー発電システム等において低電圧でも充電可能なエネルギー蓄積デバイス・高速充放電可能なガソリン自動車エンジンのイグナイタ用電源・電気自動車、電気-ガソリンハイブリッド自動車等における回生制動エネルギーの蓄積用デバイス・交換困難な道路埋込式点滅表示灯等の電源等に好適な電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】周知のように電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、各分極性電極の集電電極と、両分極性電極間に介在する多孔性のセパレータとによって主として構成されている。各分極性電極には電解液が含浸されている。

【0003】従来では分極性電極として、活性炭または繊維状活性炭によって構成するのを普通としているが、これによると放電容量が小さく、そのため実際の使用において長時間にわたる放電を維持することができない欠点がある。また内部抵抗が大きいため、大電流が取り出せない欠点がある。

【0004】これを解決するために、特開平6-104141号公報では電解重合法により製作した導電性高分子膜を電気二重層キャパシタの分極性電極とする構成を提案している。これによると従来の分極性電極を使用した場合よりも容量も大きく、かつ内部抵抗も小さくなる利点があるが、必ずしも満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電解重合法により得られる導電性高分子を分極性電極として使用す

る電気二重層キャパシタにおいて、更に高速充放電および大容量化を図ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、対とされた分極性電極に電解液を含浸し、セパレータを介して構成される電気二重層キャパシタにおいて、この分極性電極のうちの少なくとも一方を、粉末状または繊維状の活性炭の上に電解重合法により導電性高分子を複合化したものによって構成したことの特徴とする。

10 【0007】粉末状または繊維状の活性炭の上に電解重合法により導電性高分子を複合化したものによれば、導電性が向上し、高速充放電が可能となり、また容量が増大する。

【0008】

【発明の実施の形態】ここに使用する導電性高分子は次のようにして作成する。すなわちモノマーを溶解させ、かつモノマーの電解酸化反応が起きる電位においても酸化されず安定な有機溶媒もしくは水に、モノマーとドーパントを溶解させ、この溶液中に粉末状活性炭を懸濁させてこれを電解重合する。また繊維状の活性炭の場合には、そのまま重合電極（陽極）として用いることができる。

20 【0009】なおこの電解重合に使用する重合電極としては、使用電位において安定であれば任意の導体が使用できる。たとえば金、銀、銅、白金、ステンレス、チタン、ニッケル、鉛、錫、アルミニウム、タンクスチタンなどの金属、もしくはこれらの合金、あるいはグラファイト（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、フェノール系など）が使用できる。また任意の物体にメッキなどにより導電性を付与したものであってもよい。

【0010】ここで用いるモノマーとして、ピロール、アニリン、チオフェン、フラン、セレノフェン、イソチアナフテン、フェニレンスルフィド、フェニレンオキシド、アズレン、もしくはこれらの誘導体、あるいはこれらを複数組み合わせた（共重合体）ものも使用できる。

【0011】ドーパントは導電性高分子に導電性を付与するために加えられるもので、一般に使用されているスルホン酸塩イオン、過塩素酸イオン、6フッ化リン酸イオン、4フッ化リン酸イオン、4フッ化ホウ酸イオン、6フッ化ヒ素イオン、6フッ化アンチモン酸イオン、4塩化アルミン酸イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン等が利用できる。またこの他多価アニオンも利用可能である。

【0012】懸濁させる活性炭としては、粉末状または繊維状のものでもよいが、重合液液中に沈降するようなものは好ましくない。ただし沈降するようなものであるときは、溶液を攪拌などにより沈降を防止するようすればよい。

【0013】本発明に用いられる活性炭材料は、特に限定されず、粉末状、粒状、繊維状、あるいは成形体状の

活性炭が用いられるが、全酸性基量が全表面積に対して $0.45\text{ mmol}/\text{m}^2$ 以上であるものが好ましい。ここでいう酸性基とは、炭素材表面の水酸基、カルボキシル基を意味する。この全酸性基量が全表面積に対して $0.45\text{ mmol}/\text{m}^2$ 以上、好ましくは $0.5\sim 4.0\text{ mmol}/\text{m}^2$ の材料を用いることにより、表面積の利用率を高めることができ、単位表面積あたり大きな電気二重層容量が得られる。

【0014】前記のように電解重合時に、重合電極の表面に生成した導電性高分子複合物をそのまま分極性電極とするか、あるいはその重合電極から剥離した導電性高分子複合物を分極性電極として使用する。電気二重層キャパシタの対をなす両分極性電極として、ともに導電性高分子複合物を用いてもよいし、また一方のみを利用してもよい。その場合他方の分極性電極は、表面積の大きな導電性物質（例えば粉末状又は繊維状の活性炭）を使用するとよい。

【0015】本発明で得られる導電性高分子複合物中の導電性高分子と活性炭材料の複合比率は、任意の値を取りうるが、好ましくは導電性高分子／活性炭材料=5/9.5~9.0/10（重量比）、より好ましくは10/9.0~7.0/3.0である。導電性高分子が5wt%未満では充分な容量増加効果が見られず、9.0wt%を超えるものは内部抵抗が大きくなるので好ましくない。

【0016】分極性電極およびセパレータに含浸させる電解液としては、水もしくは有機溶媒（カーボネート類、アルコール類、ニトリル類、アミド類、エーテル類などの単独または混合物）に電解質を溶解したものを利用できる。

【0017】電解質としては、プロトン、アルカリ金属イオン、4級アンモニウムイオン、4級ホスホニウムイオンなどの単独あるいは複数のカチオンと、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、6フッ化ヒ素イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンの単独あるいは複数のアニオンを組み合せたものがよい。

【0018】セパレータは両分極性電極の電気的な短絡を防ぎ、電気化学的に安定でイオン透過性が大きく、ある程度の機械強度を備えた、絶縁性の多孔体であればよい。具体的には、不織布あるいは多孔性のポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが利用できる。

【0019】本発明における分極性電極を成型する方法は、通常知られている方法を適用することが可能である。導電性高分子複合電極が繊維状あるいは成型体状で得られる場合は、そのまま適当な大きさに打ち抜いて使用することができる。導電性高分子複合電極が粉末状あるいは粒状で得られる場合は、接着剤を1~数10%加えて良く混合した後、金型に入れ、加圧成型したり、必要に応じては加圧成型時に熱を加えることも可能である。

【0020】接着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン共重合体、カルボキシメチルセルロ

ース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、及びポリイミドのいずれかが好ましい。

【0021】また、電極成型時に、導電剤を添加し、電極の抵抗を低下させても良い。これは、分極性電極の内部抵抗を低下させることによって、効率よく電荷を取り出すためである。

【0022】導電剤としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、酸化チタン、酸化ルテニウム等が使用できる。特にカーボンブラックの一種であるケッテンブラック又はアセチレンブラックは、少量でも効果が大きく好ましい。

【0023】

【実施例】図1に本発明の実施例による電気二重層キャパシタの構成を示す。1、2は正極および負極として対をなす分極性電極、3は両分極性電極1、2間に介在するセパレータ、4は集電用のカーボンプラスチックフィルム、5は絶縁性樹脂である。

【0024】両分極性電極1、2のうちの少なくとも一方は本発明による導電性高分子複合物により構成されている。一方が導電性高分子複合物である場合、他方は活性炭の層を利用するとよい。

【0025】次に実施例で用いた材料を示す。

【0026】<活性炭材料1>表面積が $1150\text{ m}^2/\text{g}$ 、全酸性基量が $1.5\text{ mmol}/\text{m}^2$ の活性炭繊維布

【0027】<活性炭材料2>表面積が $900\text{ m}^2/\text{g}$ 、全酸性基量が $2.2\text{ mmol}/\text{m}^2$ の粉末活性炭

【0028】<導電性高分子複合物1> 0.5 （モル/リットル）のアニリンを含む 2.0 （モル/リットル）

30 の硫酸水溶液 300 mL に、活性炭材料1（ $30 \times 30\text{ mm}$ 、 0.162 g ）とカーボンプラスチックシートを熱融着したものを浸漬して、定電位電解重合法（ 800 mV vs SCE ）によりポリアニリンを複合化した（重合電荷量 5 C/cm^2 ）。カーボンプラスチックシートを剥がし、水洗・乾燥したところ、 19% の重量増が認められた。

【0029】<導電性高分子複合物2> 2.5 （ミリモル/リットル）のアニリンを含む 5.0 （ミリモル/リットル）の硫酸水溶液 100 mL に 3.0 g の活性炭材料2を加えた溶液から、定電位電解重合法（ 800 mV vs SCE ）により白金電極上にポリアニリン膜を作成した（重合電荷量 6.0 C/cm^2 ）。ポリアニリン膜を白金電極から剥がし、水洗・乾燥したところ、 0.276 mg の複合物が得られた。膜に取り込まれなかった活性炭材料から計算したところ、複合物にはポリアニリンが 15% 含まれていた。

【0030】<導電性高分子複合物3> 2.5 （ミリモル/リットル）のアニリンを含む 5.0 （ミリモル/リットル）の硫酸水溶液 50 mL に 0.4 g の活性炭

50 材料2を加えた溶液から、定電位電解重合法（ 800 mV vs SCE ）により白金電極上にポリアニリン膜を作成した（重合電荷量 6.0 C/cm^2 ）。ポリアニリン膜を白金電極から剥がし、水洗・乾燥したところ、 0.276 mg の複合物が得られた。膜に取り込まれなかった活性炭材料から計算したところ、複合物にはポリアニリンが 15% 含まれていた。

VvssSCE)により白金電極上にポリアニリン膜を作成した(重合電荷量60クーロン/平方センチメートル)。ポリアニリン膜を白金電極から剥がし、水洗・乾燥したところ、0.266mgの複合物が得られた。膜に取り込まれなかった活性炭材料から計算したところ、複合物にはポリアニリンが62%含まれていた。

【0031】<導電剤>ライオン(株)製ケッテンブラックEC-DJ-600

【0032】<接着剤>Polysciences社製ポリフッ化ビニリデン(MW120,000)

【0033】(実施例1)導電性高分子複合物1を、直径13mmの円形に打ち抜き、これを正極とし、また負極には活性炭材料1(直径13mm)を、セパレータとしてポリプロピレン多孔膜をそれぞれ使用した。そして電解液として、2(モル/リットル)の硫酸水溶液を用いて、図1に示すような電気二重層キャパシタを構成した。これを使用した電極材重量あたり15mA/gの電流密度で定電流充放電を行い、放電曲線より直流静電容量を求め、電極材重量あたりの容量を算出したところ、得られたキャパシタの比静電容量は6.4F/gであった。

【0034】(実施例2)導電性高分子複合物1を、キャパシタの正負両極に用いる以外は実施例1と同様に実験を行った。得られたキャパシタの比静電容量は7.5F/gであった。

【0035】(実施例3)導電性高分子複合物2と導電剤、接着剤を8:1:1の重量比で混合し、これを80mgとて直径13mmの型に入れ約10MPaで圧粉成型した。これを正極とし、負極には活性炭材料2と導電剤、接着剤を同様に圧粉成型したものを、セパレータとしてポリプロピレン多孔膜をそれぞれ使用した。そし

て電解液として、2(モル/リットル)の硫酸水溶液を用いて、図1に示すような電気二重層キャパシタを構成した。これを使用した電極材重量あたり15mA/gの電流密度で定電流充放電を行い、放電曲線より直流静電容量を求め、電極材重量あたりの容量を算出したところ、得られたキャパシタの比静電容量は5.8F/gであった。

【0036】(実施例4)導電性高分子複合物2を実施例3と同様に混合・圧粉成型したものを、キャパシタの正負両極に用いる以外は実施例3と同様に実験を行つた。得られたキャパシタの比静電容量は9.6F/gであった。

【0037】(実施例5)導電性高分子複合物3を実施例3と同様に混合・圧粉成型したものを、キャパシタの正極に用いる以外は実施例3と同様に実験を行つた。得られたキャパシタの比静電容量は5.9F/gであった。

【0038】(実施例6)導電性高分子複合物3を実施例3と同様に混合・圧粉成型したものを、キャパシタの正負両極に用いる以外は実施例3と同様に実験を行つた。得られたキャパシタの比静電容量は9.6F/gであった。

【0039】(比較例1)活性炭材料1を、キャパシタの正負両極に用いる以外は実施例3と同様に実験を行つた。得られたキャパシタの比静電容量は5.6F/gであった。

【0040】(比較例2)活性炭材料2と導電剤、接着剤を混合したものを、キャパシタの正負両極に用いる以外は実施例3と同様に実験を行つた。得られたキャパシタの比静電容量は4.4F/gであった。

30 【0041】以上の結果をまとめたものを表1に示す。

【表1】

	電極組成		比静電容量 (F/g)
	正極	負極	
実施例1	導電性高分子複合物1	活性炭材料1	6.4
実施例2	導電性高分子複合物1	導電性高分子複合物1	7.5
実施例3	導電性高分子複合物2	活性炭材料2	5.8
実施例4	導電性高分子複合物2	導電性高分子複合物2	9.6
実施例5	導電性高分子複合物3	活性炭材料2	5.9
実施例6	導電性高分子複合物3	導電性高分子複合物3	9.6
比較例1	活性炭材料1	活性炭材料1	5.6
比較例2	活性炭材料2	活性炭材料2	4.4

【0042】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、適度な全酸性基量を持つ活性炭の上に電解重合法により作成した導電性高分子を複合化したものを分極性電極とするようにしたので、既提案の電気二重層キャパシタよりも大容量、高速充放電することができる効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 分極性電極
- 2 分極性電極
- 3 セパレータ
- 4 集電用カーボンプラスチックフィルム
- 5 絶縁性樹脂

【図1】

